UEBER DEN

CAPRYLALDEHYD.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

VON

GUSTAV DACHAUER

AUS MÖNCHS-DEGGINGEN IN BAYERN.

GÖTTINGEN 1858.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

(W. FR. KAESTNER.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0096

Durch das ausserordentliche Streben vieler ausgezeichneter Chemiker, Licht in die organische Chemie zu bringen, gelang es auch schon durch Vergleichung und nähere Prüfung der vielen erhaltenen Resultate, die organische Chemie in grössere oder kleinere Gruppen von Verbindungen zu bringen, welche gewisse Eigenschaften mit einander gemein haben und ähnliche Verhältnisse bei ihren Zersetzungen und Verbindungen zeigen, wodurch die organische Chemie schon sehr vereinfacht wurde.

Angeregt durch die vielen und schönen Resultate, welche die Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie ergaben, habe auch ich mir zur Aufgabe gesetzt, die Natur des Caprylalkohols oder Caprylaldehyds näher zu untersuchen und habe diese Versuche unter Leitung meines hochverehrten Lehrers,

des Herrn Professors Limpricht ausgeführt, für dessen warmes Interesse dafür und für dessen stets so freundlich mir ertheilten Rath ich ihm hiermit vielmals danke. —

Bouis machte im Jahre 1851 die Beobachtung, dass bei der Destillation des Ricinölamid's mit Kali ein eigenthümlich riechendes Oel übergehe, und aus dem Rückstande Salzsäure mehrere Säuren in Freiheit setze. Unter diesen ist die Sebacylsäure nicht zu verkennen und da sie die einzige im Säuregemenge ist, welche sich in heissem Wasser löst, so macht ihre Reindarstellung keine besonderen Schwierigkeiten. Im Verlauf der Untersuchung des Ricinusöls fand Bouis bald, dass Ricinusölsäure mit Kali destillirt unter Wasserstoffentwicklung dieselben Producte liefert, dass es sogar nicht nöthig sei, die Ricinusölsäure abzuscheiden, sondern direct das Ricinusöl mit Kalihydrat destillirt werden könne.

Das auftretende ölige Destillationsproduct zeigt nach mehreren Rectificationen über Kali einen constanten bei 180° liegenden Siedepunkt und lieferte bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C^{16}H^{18}O^2$ führten, also zu der eines Alkohols, welcher sich zur Caprylsäure verhält, wie der Weingeist zur Essigsäure; verschiedene Eigenschaften dieser Verbindung bestätigten die Richtigkeit dieser Formel und kein

Chemiker zögerte, diese ölige Flüssigkeit als Caprylalkohol anzuerkennen.

Was die Entstehung dieses Caprylalkohols und der Sebacylsäure aus der Ricinusölsäure betrifft, so lässt sich dieselbe leicht durch eine Gleichung ausdrücken, wenn die von Svanberg und Bolmodn*) für die Ricinusölsäure aufgestellte Formel angenommen wird und man die übrigen bei der Destillation dieser Säure mit Kalihydrat entstehenden Producte für secundäre Bildung hält. Die Gleichung wäre folgende:

$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2KHO^{4} = \begin{cases} C^{20}H^{16}K^{2}O^{8} \\ \text{Sebacylsaures Kali} \end{cases} \begin{cases} + C^{16}H^{18}O^{2} + 2H \\ \text{Kaprylalkohol.} \end{cases}$$

Die bei der Untersuchung des Kaprylalkohols nach und nach erhaltenen Resultate veröffentlicht Bouis in den Compt. rend. T. XXXIII. p. 141; T. XXXVIII. p. 935; T. XXXIX. p. 288 und stellte sie noch in einer ausführlichen Abhandlung zusammen, welche in den Annal. de chem. et de phys. Sér. III. T. XLIV mitgetheilt ist; auf letztere werde ich mich in der Folge beziehen. Auch noch andere Chemiker führten zu derselben Zeit Arbeiten mit dem Caprylalkohol aus:

Moschnin — Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII.

Railton — Soc. Chem. Qu. J. T. VI. 205.

---

*) Journal für pract. Chemie Bd. 45. S. 431.

Wills — Chem. Soc. Qu. J. T. VI—307.
Cahours — Compt. rend. XXXIX—254;
Squire — Chem. Soc. Qu. J. VII—108.

Nur zum Theil stimmten ihre Resultate mit denen Bouis überein. Moschnin analysirte den Kaprylalkohol und den Kaprylschwefelsauren Baryt und fand für beide Verbindungen die Formeln C^{16} H^{18} O^2 und C^{16} H^{17} Ba S^2 O^8 + 2aq; Cahours erhielt bei Einwirkung des Ammoniaks auf Jodcapryl das Caprylamin C^{16} $H^{19}N$ und führte es mittelst Jodäthyl in jodwasserstoffsaures Aethyl-Caprylamin über = $C^{16}H^{18}$ $(C^4$ $H^5)N$, H I.

Railton und Wills glaubten zufolge ihrer Untersuchungen, dass das bei der Destillation der Ricinusölsäure mit Kali auftretende Oel Oenanthylalkohol wäre = C^{14} H^{16} O^2, welcher Meinung früher Bouis selbst schon einmal gewesen war; jedoch hielt man ihre Resultate nicht für überzeugend genug, und nach wie vor hielt man die fragliche Verbindung fast nur für Caprylalkohol.

Die Ungewissheit über die Natur dieses Oels wurde noch vermehrt, als Limpricht*) fand, dass es nicht nur mit sauren schwefligsauren Alkalien sich vereinige, sondern auch bei der Analyse Zahlen liefert, die vollkommen für die Zusammensetzung des Caprylaldehyds, aber nicht für die des Caprylalkohols passten oder gar für die des Oenanthylalkohols.

*) Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. 93. S. 243.

Dieses Resultat musste um so auffallender sein, da alle schon früher dargestellten Verbindungen nur unter den Derivaten der Alkohole, nicht unter denen der Aldehyde analoge Verbindungen hatten, und zur Lösung dieser Widersprüche musste man annehmen, dass gewisse Aldehyde in manchen Fällen sich ähnlich den Alkoholen verhalten.

Das Auftreten des Caprylaldehyd's wurde bald von Bouis*) bestätigt. Nach ihm sollte der Aldehyd nur entstehen, wenn man Ricinusöl langsam und nicht über $225^0 - 230^0$ erhitzt, oder auch trockne ricinusölsaure Salze destillirt. Die Bildung gehe nach folgender Gleichung vor sich:

$$C^{36} H^{34} O^6 = C^{16} H^{16} O^2 + C^{20} H^{18} O^4$$

Ricinusölsäure — Caprylaldehyd.

Der Rückstand enthalte dann keine Sebacylsäure, sondern eine neue Säure $= C^{20} H^{18} O^4$. Der Caprylalkohol dagegen trete dann immer auf, wenn das Ricinusöl mit überschüssigem Aetzkali rasch erhitzt werde.

Da im hiesigen Laboratorium nun beim Erhitzen des Ricinusöls mit Natronhydrat nie ein Destillat erhalten wurde, welches sich nicht mit zweifach schwefligsauren Alkalien vereinigte, man mochte viel oder wenig Natronhydrat, rasch oder langsam erhitzt haben, so wurde ich von Herrn Professor Limpricht aufgefordert, zu versuchen, mit diesem Destillat alle

*) Compt. rend. XLI. 603.

von Bouis, Cahours u. s. w. schon untersuchten Verbindungen darzustellen und zu analysiren.

Neuere Untersuchungen haben einen Zusammenhang zwischen den Aldehyden und den Alkoholen von der allgemeinen Zusammensetzung $C^n H^n O^2$ nachgewiesen, die nicht nur bei gleichem Kohlenstoffgehalt isomerisch sind, sondern auch leicht in einander übergehen können, wie Hoffmann und Cahours es beim Allylalkohol und Propylaldehyd beobachteten; beim Caprylalkohol und Caprylaldehyd könnte etwas ähnliches stattfinden, der Caprylalkohol nämlich nicht die Formel $C^{16} H^{18} O^2$ besitzen, sondern homolog mit dem Allylalkohol $C^{16} H^{16} O^2$ zusammengesetzt sein. Eine Umwandlung in den isomerischen Caprylaldehyd wäre dann nicht ohne Analogie; sie könnte vor sich gehen beim Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Darstellung des Caprylalkohols geschah in der Weise, dass Ricinusöl in einer kupfernen Blase, die ungefähr nur bis zum zehnten Theil damit gefüllt war, mit dem halben Gewicht Natronhydrat vermischt wurde. Letzteres war durch Eindampfen von Natronlauge bis zu dem Concentrationspunkt dargestellt, wo eine mit einem Silberspatel herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrte.

Beim Vermischen von KoO HO oder NaO HO mit Ricinusöl trat bisweilen ohne Anwendung von Feuer eine heftige Reaction ein, es ist deshalb rathsam, um möglichst wenig Verlust zu haben, möglichst

schnell den Kühlapparat mit dem Helm der Blase zu verbinden. Im Anfange gehen mit den Wassertropfen nur wenige Oeltropfen über, später in grösserer Menge und zuletzt, wenn gegen das Ende der Operation stärker geheizt wird, entwickeln sich weisse nicht condensirbare Dämpfe. Geht kein Oel mehr über, lässt man erkalten, bereitet aus dem Rückstande Sebacylsäure und reinigt das Destillat, wie unten angegeben werden wird.

Um die Sebacylsäure zu gewinnen, giesst man heisses Wasser zu dem Rückstande in die Blase und wenn der Inhalt aufgeweicht ist, so viel Salzsäure, dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt. Es scheidet sich an der Oberfläche ein klebriges Oel ab, welches man zum Theil abschöpft, zum Theil durch Filtration durch ein genässtes Filtrum trennt. Das wasserhelle Filtrat wird zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt, worauf beim Erkalten die Sebacylsäure sich krystallinisch und blendend weiss abscheidet. Das klebrige Oel, welches Begleiter der Sebacylsäure ist, scheint ein Product secundärer Zersetzung zu sein, denn die Menge schwankt, je nachdem mehr oder weniger stark erhitzt wird.

Auch Bouis ist dieser Ansicht, indem es ihm gelang, bei sehr vorsichtigem Erhitzen der Ricinusölsäure mit Kalihydrat die Bildung derselben ganz zu verhindern.

Das bei der Destillation des Ricinusöls mit Kalihydrat auftretende flüchtige Product wurde mit einer Pipette

vom Wasser möglichst getrennt und darauf mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron anhaltend geschüttelt. Die Bildung des Doppelsalzes erfolgte jedesmal, aber niemals sogleich, sondern war gewöhnlich erst nach 24 Stunden vollendet. Eine Wärmeentwicklung, wie sie bei der Vereinigung der übrigen Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien sich zeigt, war nicht bemerkbar.

Das Doppelsalz bildet eine ziemlich harte, seifige Masse, die auf der zuviel zugesetzten Lösung des sauren schwefligsauren Alkalis schwamm.

Um zu prüfen, ob die mit dem sauren schwefligs. Alkali eingegangene Verbindung nicht Caprylalkohol mechanisch eingeschlossen enthielte, wurde sie in einem Tuche stark ausgepresst, mit einer grossen Menge kalten Weingeistes angerührt, wieder ausgepresst und diese Operation mehreremal wiederholt. Der Weingeist wurde von den abgepressten Flüssigkeiten grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und das abgeschiedene Oel wiederum mit saurem schwefligsaurem Natron vermischt und damit geschüttelt. Die Bildung des Doppelsalzes fand wie das erste Mal statt und ich habe mich überzeugt, dass, wenn auch bei der Destillation des Ricinusöls mit Kalihydrat zugleich Caprylalkohol mit dem Caprylaldehyd auftritt, die Trennung beider durch Behandlung mit sauren schwefligsauren Alkalien nicht bewirkt werden kann.

Die Abscheidung des Caprylaldehyds aus der sauren schwefligsauren Verbindung lässt sich leicht aus-

führen. Diese Verbindung ist so wenig beständig, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure sich fortwährend verflüchtigt, was der Geruch zu erkennen gibt.

Die Abscheidung des Caprylaldehyds aus der schwefligsauren Natron-Verbindung geschieht also auf höchst einfache Art. Man übergiesst die Verbindung nur mit kochendem Wasser und die Zerlegung geschieht augenblicklich vollständig; der Aldehyd, welcher leichter als Wasser ist, sammelt sich auf der Oberfläche desselben, wird mit der Pipette abgenommen, mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. Sehr schwierig ist es, ein Product von constantem Siedepunkt zu erhalten. Bouis gibt den Siedepunkt des Caprylaldehyds zu 170° an, den des Caprylalkohols zu 180°. Bei den Quantitäten, welche mir zu Gebote standen, — ich habe jedesmal 100—120 gramm. in Arbeit gehabt — konnte ich nur ein zwischen 174° u. 178° siedendes Product erhalten, wobei freilich auch die grösste Quantität überging.

Bei dem Versuche, durch fractionirte Destillation den Siedepunkt in engere Grenzen einzuschliessen, theilte sich mein jedesmaliger Vorrath in so kleine Portionen, dass ich davon absehen musste; besitzt man aber 5 bis 6 Liter, von denen Bouis spricht, so mag es nicht zu den schwierigsten Aufgaben gehören, mittelst Destillation allein die Frage zu entscheiden, ob man es mit einem Gemenge zu thun habe, dessen

Eine Verbindung bei 171° siedete und dessen andere bei 180° ihren Siedepunkt hätte oder nicht.

In unserem Falle kann die Verbindbarkeit mit doppelt schwefligsauren Alkalien nicht für genügend erkannt werden, damit zu beweisen, dass nur der Caprylaldehyd auftritt, da das Doppelsalz wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht umkrystallisirt werden kann und wegen der etwas breiigen Form, in welcher es sich abscheidet, viel Alkohol eingeschlossen enthalten kann. —

Ein neues Gruppenreagens, um die Aldehyde von den Alkoholen zu unterscheiden, ist das Phosphorsuperchlorid. Die Einwirkung auf die dem Weingeist homologen Alkohole ist längst bekannt, sie geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C^4H^6O^2 + PCl^5 \text{ ist} = \begin{cases} \text{Chlor-Aethyl} \\ C^4H^5Cl \end{cases} + PClO^2 + HCl$$

Gleiche Atome des Alkohols und des Phosphorsuperchlorids wirken auf einander ein; es entstehen Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure; also eine rein organische Verbindung, das Chloräthyl, bildet sich, das ein Atom Chlor enthält.

Genau ebenso zersetzen sich die dem Allylalkohol homologen Alkohole:

$$\begin{cases} C^6H^6O^2 \\ \text{Allylalkohol} \end{cases} + PCl^5 \text{ ist} = \begin{cases} C^6H^5Cl \\ \text{Chlorallyl.} \end{cases} + PCl^3O^2 + HCl$$

Es resultirt also immer eine Verbindung mit einem einzigen At. Chlor. Die Aldehyde geben aber Chlorüre zweisäuriger Alkohole, wie beim Oenanthol *) und dem Aldehyd der Baldriansäure nachgewiesen ist:

$$\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{14}O^2 \\ \text{Oenanthol} \end{matrix}\right. + PCl^5$$
$$= C^{14}H^{14}Cl^2 \text{ (Oenanthylenchlorür)}$$
$$+ PCl^3O^2$$

Bei Behandlung der Aldehyde mit Phosphorsuperchlorid bildet sich nur Phosphoroxydchlorid, aber keine Salzsäure und die neuentstehende Verbindung enthält dafür 2 Atome Chlor.

Aus den obigen Formeln ist leicht abzuleiten, welche Verbindungen das Product des Ricinusöls mit Kalihydrat liefern müsste, wenn man Phosphorsuperchlorid darauf einwirken lässt. Wäre es Caprylalkohol $C^{16}H^{18}O^2$, also homolog dem Weingeist zusammengesetzt, so müsste die Verbindung:

$$C^{16}H^{17}Cl,$$

wäre es Caprylalkohol, homolog mit dem Allylalkohol:

$$C^{16}H^{16}O^2$$

so müsste die Verbindung:

$$C^{16}H^{15}Cl$$

und wäre es endlich Caprylaldehyd, so müsste die Verbindung

$$C^{16}H^{16}Cl^2$$

entstehen.

*) Annalen der Chemie und Ph. — Juliheft.

Um der Möglichkeit Rechnung zu tragen, dass der Aldehyd sich beim Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien aus dem Alkohol $C^{16}H^{16}O^2$ bildete, wurde von dem Destillationsprodukte des Ricinusöls mit Kalihydrat ein Theil durch Destillation allein gereinigt, das heisst auf den Siedepunkt von 174°—178° gebracht, ein anderer Theil dagegen mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt. Beide Theile wurden ein jeder für sich mit äquivalenten Mengen PCl^5 zusammengebracht und destillirt.

Der Apparat bestand aus einer tubulirten Retorte, in die das Phosphorsuperchlorid gebracht war und in deren Tubulus eine weite Mohr'sche Bürette befestigt war, um durch allmähliges Einfliesseu lassen der Verbindung die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf dieselbe zu mässigen. Ausführlich ist dieser Apparat schon von Wicke in dessen Abhandlung über das Chlorbenzoyl beschrieben worden.

Die Einwirkung geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Nachdem man alle ölige Flüssigkeit aus der Bürette hatte zufliessen lassen, destillirte man mit eingesenktem Thermometer bis zu 130° ab. Der grosste Theil des Phosphoroxychlorids ist bei dieser Temperatur übergegangen. Der Rückstand in der Retorte wurde nun mit Wasser vermischt, das sich abscheidende Oel einige mal mit Wasser gewaschen, von demselben abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Das nicht mit schwefligsaurem Alkali behandelte

Product aus dem Ricinusöl mit Kalihydrat lieferte ein Chlorür, das erst nach mehreren Destillationen farblos wurde und zwischen 150° u. 171° siedete. Es wurde davon eine Chlorbestimmung gemacht und dazu der zwischen 169° u. 171° siedende Theil desselben verwendet.

Beim Glühen mit reinem Kalk lieferten

0,221 grmm. Sbstz
0,215 grmm. Chlorsilber
was 0,053 grmm. Chlor entspricht,
gleich 23,9% Cl.

Ein anderer Theil derselben Verbindung aus Ricinusöl mit Kalihydrat lieferte bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid ein Product, welches einen etwas verschiedenen Siedepunkt hatte, nämlich von 170°—180°. Offenbar hatte es an Superchlorid gefehlt und es war deshalb ein Theil der ursprünglichen zwischen 174° u. 180° siedenden Verbindung unersetzt geblieben, wie aus der Analyse Nr. 2. zu ersehen ist. Für sich aufgefangen und analysirt wurde:

1. Zwischen 170° u. 174° siedend:
   0,286 grmm. Sbstz. lieferten
   0,276 grmm. Chlorsilber
   = 0,068 grmm. Chlor; = 23,8% Cl.
2. Zwischen 174° u. 188° siedend:
   0, 316 grmm. Sbstz. lieferten
   0,295 grmm. Chlorsilber
   = 0,072 Cl = 22,8% Cl.

3. Von der zwischen 170° und 174° siedenden Verbindung wurde der bei 171°—175° übergehende Theil aufgefangen und analysirt:

0,298 grmm. Sbstz lieferten
0.287 grmm. Chlorsilber
= 0,071 grmm. Cl. = 23,8% Cl.

4 Bei einer zweiten Rectification des Productes von 170°—174° wurde noch ein Theil zwischen 167° und 170° gewonnen und ebenfalls analysirt:

0,297 grmm. Sbstz. gaben
0,260 grmm. Chlorsilber
= 0,064 grmm. Chlor = 21,9% Cl.

5. Zur Elementaranalyse wurde dasjenige Product angewendet, welches zwischen 171° und 174° siedete.

0,337 grmm. gaben:
0,794 grmm. CO^2 = 0,216 grmm. C.
0,355 grmm. HO = 0.039 grmm. H

entspricht:

64,1% Kohlenstoff
11,5% Wasserstoff

Die drei möglicherweise gebildeten Verbindungen könnten folgende Zusammensetzung haben:

1. $C^{16}H^{17}Cl$

C^{16} = 96 = 64,4%
H^{17} = 17 = 11,4%
Cl = 36 = 24,4%
149 — 100 —

2. $C^{16}H^{15}Cl$

$C^{16} = 96 = 65{,}1\%$
$H = 15 = 10{,}2\%$
$Cl = 36 = 24{,}7\%$
$147 — 100$

3. $C^{16}H^{16}Cl^2$

$C^{16} = 96 = 52{,}2\%$
$H = 16 = 8{,}7\%$
$Cl = 72 = 39{,}1\%$
$184 — 100$

Der gefundene Chlorgehalt — 23,8 — 23,9% — stimmt sehr gut mit der ersten Formel, zu welcher auch die Analyse führte:

	ber.	gef.
C^{16}	64,4	64,1
H^{17}	11,4	11,5
Cl	24,2	23,9
	100	99,5

Alle Producte von höherem und niedrigerem Siedepunkt als 171° — 173° enthielten weniger Chlor, während mehr Chlor hätte gefunden werden müssen, wenn die beiden anderen Verbindungen noch zugegen gewesen wären. Es folgt hieraus, dass das nicht mit schwefligsauren Alkalien behandelte Product aus dem Ricinusöl Caprylalkohol $C^{16}H^{18}O^2$ und die analysirte Verbindung $C^{16}H^{17}Cl$ = Chlorcapryl ist.

Bouis gibt früher schon den Siedepunkt zu 175° an und bemerkt dabei, dass die Verbindung nicht ganz

unzersetzt überdestilliren soll. Seine Analysen führten zu derselben Formel.

Es wurde nun eine andere Portion des Caprylalkohols oder Caprylaldehyds und zwar von demselben, welcher nur durch Destillation gereinigt, mit Phosphorsuperchlorid die vorhin erwähnte Verbindung $C^{16}H^{17}O^{2}$ gegeben hatte, mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigt.

Das schwefligsaure Alkali vereinigte sich sehr leicht damit. Die Krystalle wurden abgepresst, zwischen oft erneuerten Fliesspapier getrocknet, mit kaltem Weingeist angerührt und wieder abgepresst und nach dem Trocknen mit heissem Wasser zersetzt. Das abgeschiedene, entwässerte und rectificirte Oel gab mit Phosphorsuperchlorid behandelt ein zwischen 190° und 225° siedendes Product, von welchem der zwischen 190° und 210° und von 210°—225° siedende Theil getrennt und zur Chlorbestimmung verwendet wurde.

1. Siedepunkt 190°—210°
   0,264 grmm. Sbstz. gaben
   0,388 grmm. Chlorsylber
   = 0,095 grmm. Chlor = 35,9% Cl.
2. Siedepunkt 210°—225°
   0,296 grmm. Sbstz. gaben
   0,508 grmm. Chlorsilber
   = 0,125 grmm. Chlor
   = 42,2% Cl.
3. Ein Product derselben Darstellung, das zwischen 170° und 108° siedete wurde ebenfalls analysirt:

0,251 grmm. Sbstz. gaben
0,275 grmm. Chlorsilber
= 0,068 grmm. Chlor
27,% Cl.

4. Von dem zwischen 170° und 180° siedenden Product wurde durch Destillation ein zwischen 172° und 175° übergehender Theil getrennt, also von demselben Siedepunkt, welchen das Clorcapryl hatte, und analysirt.
0,203 grmm. Sbstz. gaben
0,216 grmm. Chlorsilber
= 0,053 grmm. Chlor
= 32% Chlor.

5. Endlich wurde noch eine Portion von dem Siedepunkt 190°—201° abgeschieden und der Chlorgehalt bestimmt.
0,267 grmm. Sbst. gaben:
= 0,104 grmm. Chlor
= 38,9% Chlor.

Es war mir nicht möglich ein oder mehrere Producte von ganz constantem Siedepunkt zu erhalten, und es blieb mir nur der Weg offen, durch vervielfältigte Analysen mir ein Bild von den entstandenen Producten zu verschaffen. Offenbar ist hier ein ganz anderes Product entstanden, als sich gebildet hatte bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf nicht mit schwefligsauren Alkalien behandelten Caprylalkohol; das Chlorcapryl, zwischen 172°—174° siedend, enthielt 24,2% Chlor, während diese verschiedenen Pro-

ducte nie unter 27% Cl enthielten, in dem zwischen 172° und 174° siedenden Product, das also denselben Siedepunkt hatte, wie das früher angeführte Chlorcapryl, wurden 32% Cl gefunden und in dem zwischen 190° und 201° siedenden Producte 38,9% Cl. Letztere Zahl stimmt sehr genau mit dem Chlorgehalte, welchen nach der Rechnung Caprylenchlorür $C^{16}H^{16}Cl^2$ enthält, nämlich 39,1% Chlor.

Das Wahrscheinlichste ist nun, dass hauptsächlich zwei Chlorverbindungen entstanden sind; eine $C^{16}H^{17}Cl$, deren Siedepunkt schon früher zu 172°—174° bestimmt wurde und eine andere $C^{16}H^{16}Cl^2$, deren Siedepunkt zwischen 190° und 201° liegt.

Um mir noch grössere Gewissheit zu verschaffen, dass sich wirklich Caprylenchlorür gebildet hatte, schlug ich noch einen andern Weg zur Darstellung desselben ein. Es wurde nämlich Caprylen $C^{16}H^{16}$ mit Wasser in eine tubulirte Retorte gebracht und Chlor hindurchgeleitet, bis das entstandene Product shwerer als Wasser geworden war und sich daher unter das Wasser zog. Es wurde hernach mit etwas kohlensaurem Natron geschüttelt, um überschüssiges Chlor wegzunehmen, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Es löste sich eine grosse Menge Chlorcalcium darin auf, in Folge davon bei den ersten Destillationen Zersetzung eintrat. Zuletzt wurde ein noch etwas gelblich gefärbtes Oel gewonnen, das zwischen 274° und 280° siedete.

Die Analyse ergab:

0,252 grmm. Sbstz. = 0,553 grmm. Chlorsilber
= 0,136 grmm Cl.
= — 53,9% Cl.
0,421 grmm. Sbstz. = 0,631 CO^2
= 0,240 grmm. Kohlenstoff = 40,8% C.
und 0,240 grmm. Wasser
= 0,026 Wasserstoff = 6,1% H.
100,8

Man ersieht hieraus, dass die Einwirkung zu lange gedauert hatte und statt $C^{16}H^{16}Cl^2$ die beiden Substitutionsprodukte $C^{16}H^{15}Cl^3$ und $C^{16}H^{14}Cl^4$ sich gebildet hatten.

Formel: $C^{16}H^{15}Cl^3$

C^{16}	= 96	=	43,8%
H^{15}	= 15	=	6,8%
Cl^3	= 108	=	49,4%
	219	—	100.

Formel: $C^{16}H^{14}Cl^4$

C^{16}	= 96	=	37,8%
H^{14}	= 14	=	5,5%
Cl^4	= 144	=	56,7%
	254		100.

gefunden wurde also:

C	= 40,8
H	= 6,1
Cl	= 53,9
	100,8

Bouis stellte durch Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf Caprylen die Verbindung $C^{16}H^{11}Cl^5$

dar, die er als eine dicke Flüssigkeit beschreibt. Sie unterscheidet sich wesentlich von der von mir erhaltenen Verbindung dadurch, dass jene Verbindung ein reines Substitutionsprodukt ist, während in der von mir dargestellten ausser dem den Wasserstoff vertretenden Chlor noch 2 Atome Chlor enthalten sind.

Einen zweiten Versuch mit Caprylen und Chlorgas führte ich genau auf dieselbe Weise aus, nur wurde weniger lange Chlorgas hindurch geleitet. Bei der Reinigung des Productes mittelst Destillation, ging noch unzersetztes Caprylen über, eine gewisse Menge, die zwischen 190° und 200° siedete und endlich noch eine geringe Menge bei höherer Temperatur. Durch mehrmalige Destillation konnte das Meiste auf einen zwischen 197° und 201° liegenden Siedepunkt gebracht werden und die hiermit ausgeführte Chlorbestimmung zeigte, dass das gewünschte Product $C^{16}H^{16}Cl^2$ entstanden war.

0,249 grmm. Sbstz gaben
0,390 grmm. Chlorsilber
= 0,096 Chlor
= 39,4% Chlor, berechnet: 39,1% Cl.

Das Caprylenchlorür, welches früher noch nicht dargestellt war, besitzt einen nicht sehr starken, eigenthümlichen, schwer zu beschreibenden Geruch. Der beobachtete Siedepunkt liegt bei etwa 200°. Die für die Siedepunktsbestimmung angewendeten Quantitäten waren zu gering, um denselben mit genügender Schärfe feststellen zu können. Geht man von dem Siedepunkt

190° des nächstniedrigen homologen Gliedes, dem Oenanthylenchlorür, aus, so müsste man den des Caprylenchlorürs etwa bei 110° erwarten.

Nach Bouis soll sich das Chlorcapryl $C^{16}H^{17}Cl$ bei Behandlung des Alkohols mit Salzsäuregas bei 130° bilden. Diese Metamorphose ist bei den übrigen homologen Alkoholen längst bekannt und würde, wie wahrscheinlich ist, dass die Salzsäure auf den Caprylaldehyd nicht einwirkte, ein bequemes Mittel sein, die Menge des im Caprylaldehyd enthaltenen Caprylalkohols annähernd zu bestimmen, die ja in geradem Verhältniss zu der bei der Analyse gefundenen Chlormenge stehen müsste; es wäre denkbar, ein genaues quantitatives Resultat zu erhalten, wenn nicht secundäre Producte entstünden, und alles Chlor auf die Formel $C^{16}H^{17}Cl$ berechnet werden dürfte.

Bei meinen Versuchen zeigte sich die Salzsäure ganz ohne Einwirkung. Das Destillationsproduct des Ricinusöls mit Kalihydrat, mit sauren schwefligsauren Alkalien und nachherige Destillation gereinigt, erhitzte ich in einer tubulirten Retorte und leitete dabei fortwährend Salzsäuregas hindurch und destillirte zuletzt unter immerwährender Einwirkung dieses Gases ab. Das erhaltene Destillat wurde mit wenig kohlensaurem Natron von anhängender Salzsäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Von den beiden zwischen 179° — 180° und 180° — 185° übergehenden Destillationsprodukten wurden, um Chlor zu bestimmen, gewogene Mengen in einem

Rohr mit reinem Kalk erhitzt, aber in beiden nach dem Auflösen in Salpetersäure und Zusatz von salpetersauren Silberoxyd eine so geringe Menge Chlor angezeigt bekommen, dass man annehmen musste, dass die entstandene Trübung von der nicht absoluten Reinheit der Reagentien herrührte.

Eine zweite Operation mit Caprylalkohol oder Caprylaldehyd, der nur durch Destillation nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien gereinigt war, wurde in derselben Weise und genau mit demselben Erfolge ausgeführt; auch in diesem Falle gab das zwischen 174° und 177° siedende Product beim Glühen mit Kalk nur unbedeutende Spuren von Chlor zu erkennen.

Das Nichtgelingen dieses Versuchs soll keineswegs beweisen, dass durch Einwirkung der Salzsäure auf Caprylalkohol sich überhaupt kein Chlorcapryl bilde, sondern nur nicht bei der Destillation desselben im Salzsäuredampfe. Das Chlorcapryl entsteht auch nicht, wie Bouis zeigte, wenn Salzsäuregas in den Alkohol geleitet und dann erhitzt wird. In diesem Falle entwich das Gas wieder und liess unveränderten Alkohol zurück. Nur beim Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten oder mit concentrirter wässriger Salzsäure gemischten Caprylalkohols auf 120° — 130° in zugeschmolzenen Röhren entstand Chlorcapryl, aber viel Alkohol blieb unzersetzt und die Flüssigkeit bräunte sich. Zur Bestimmung der Menge des neben dem Aldehyd auftretenden Alkohols konnte ich deshalb diese Abänderung der Methode nicht benutzen.

Eine die Alkohole auszeichnende Reaction ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation mit Schwefelsäure oder Chlorzink. Wie aus dem Weingeist das Elayl, aus dem Fuselöl das Amylen, entsteht nach den Beobachtungen Bouis aus den Kaprylalkohol des Kaprylen. Die Aldehyde liefern bei gleicher Behandlung keinen Kohlenwasserstoff, wenigstens stehen die auftretenden Zersetzungsproducte nicht in so einfachem Verhältniss zum Aldehyd, wie die Kohlenwasserstoffe zum Alkohol. Ein Versuch mit dem Oenanthol zeigte, dass bei der Destillation mit Chlorzink das meiste in braune harzartige Substanzen verwandelt wird und nur eine geringe Menge flüchtiger Produkte übergeht. Das gleiche Verhalten war mit der grössten Wahrscheinlichkeit mit dem Aldehyd zu vermuthen. Vielleicht, wenn das zu Anfang vermuthete Verhalten sich realisiren sollte, und unter geeigneten Einflüssen der Caprylaldehyd $C^{16}\ H^{16}\ O^2$ sich in den isomerischen Alkohol umsetzte, könnte bei dieser Operation ein Kohlenwasserstoff $C^{16}\ H^{14}$ nach folgender Gleichung sich bilden:

$$C^{16}\ H^{16}\ O^2 = C^{16}\ H^{14} + 2HO.$$

Der zu dieser Operation bestimmte Aldehyd wurde sorgfältig mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigt, in einer Retorte mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Chlorzink vermischt und nun über freiem Feuer erhitzt. Eine Einwirkung war bald bemerkbar und eine wasserhelle Flüssigkeit ging in reichlicher Menge über. Sie wurde durch Waschen mit Wasser

von anhängender Salzsäure befreit und mit Chlorcalcium entwässert. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer ging bei weitem der grösste Theil bei 125° über. Die Analyse derselben führte zu der Formel des Kaprylens:

0,2655 grmm. Subst. gaben

0,830 grmm. CO^2 = 85,12% C

und 0,338 grmm. Wasser

= 13,9% Wasserstoff.

	ber.	gef.
C^{16} = 96	= 85,7	= 85,12%
H^{16} = 16	= 14,3	— 13,9%

Auch dieser Versuch zeigte, dass dem Kaprylaldehyd, ungeachtet er mit sauren schwefligsauren Alkalien behandelt war, noch eine grosse Menge Caprylalkohol anhing, wenn überhaupt die Eigenschaft sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, wirklich nur den Aldehyden und Acetonen, wie bis jetzt bekannt ist, zukommt.

Ich hielt eine noch grössere Anzahl von Versuchen nicht für überflüssig, um das Vorhandensein des Kaprylalkohols im Kaprylaldehyd, der aus dem Doppelsatz abgeschieden war, zu beweisen, und wählte dazu die Darstellung des Essigsäurecaprylathers, der durch Behandlung des Natriumalkohols mit Chloracetyl bereitet wurde.

Das aus dem Doppelsatz abgeschiedene Oel löste Natrium beim Erwärmen auf; anfangs verschwindet das Metall rasch, später aber muss man noch gut er-

wärmen, um die letzten Mengen von Natrium noch in Lösung zu bringen. Es bildet sich eine bernsteingelbe, dicke Masse, die mit Chloracetyl zusammengebracht unter starker Wärmeentwicklung Chlornatrium ausscheidet. Ist keine Wärmeentwicklung auf Zusatz neuer Mengen des Chloracetyls mehr zu bemerken, so wird Wasser zugesetzt, das auf der Oberfläche sich ansammelnde Oel abgehoben, gewaschen, entwässert und rectificirt. Der Siedepunkt gab zu erkennen, dass noch viel Caprylaldehyd oder Caprylalkohol unzersetzt geblieben war; denn das Sieden begann zwischen 170° und 180°. Das bei 190° Uebergehende wurde für sich aufgefangen, durch mehrmalige Rectification auf den constanten Siedepunkt von 191° — 192° gebracht und analysirt.

0,289 gramm. gaben
0,742 grmm. Kohlensäure
= 70% Kohlenstoff
und 0,312 grmm. Wasser
= 11,9% Wasserstoff

Essigsäure — Capryläther C^{20} H^{20} O^4

		ber.	gef.
C^{20}	= 120 =	69,7%	— 70%
H^{20}	= 20 =	11,6%	— 11,9%
O^4	= 32 =	18,7%	
	172	— 100	

Die Zusammensetzung stimmt also genau mit der des Essigsäurecaprylathers; Geruch und Siedepunkt stimmen ebenfalls überein mit den Angaben Bouis über diese Verbindung.

Ein anderer Versuch, den Aethyl Capryläther darzustellen, schlug fehl, nicht etwa, weil diese Verbindung nach der eingeschlagenen Methode sich nicht bildete, sondern weil das erhaltene Product ein Gemenge von Aethyl-Capryläther und Caprylalkohol war, das sich durch Destillation nicht vollständig trennen liess. Es wurde der von Williamsen entdeckte Weg eingeschlagen. Natrium-Caprylat, wie oben beschrieben dargestellt, wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Jodäthyl längere Zeit im Wasserbade erhitzt, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung bemerkbar war. Nachdem kein Jodnatrium sich mehr abzuscheiden schien, wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt mit Wasser vermischt und das abgehobene Oel nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt und destillirt. Das einzige bestimmt characterisirte Product hatte den Siedepunkt 178°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,224 grmm. Sbst. gaben:
0,606 grmm. Kohlensäure
= 73,8% Kohlenstoff
und 0,280 grmm. Wasser
= 13.9% Wassnrstoff

dieses ist genau die Zusammensetzung des Kaprylalkohols $C^{16}H^{18}O^2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	ber.	gef.
C^{16} = 96	= 73,8	— 73,8
H^{18} = 18	= 13,8	— 13,9
O^2 = 16	= 12,4	
130	— 100.	

Zum Schlusse wurde noch das Gemenge von Kaprylalkohol und Kaprylaldehyd, wie es, aus der Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron abgeschieden, zu den vorhergehenden Versuchen angewandt war, und zwischen 175° und 176° siedete, der Analyse unterworfen,

0,226 grmm. Subst. gaben
0,612 grmm. Kohlensäure
= 73,4% Kohlenstoff
und 0,278 grmm. Wasser
= 13,9% Wasserstoff.

Auch diese procentische Zusammensetzung nähert sich weit mehr der des Kaprylalkohols als der des Kaprylaldehyds.

Die Schlüsse, welche sich aus meiner Untersuchung ziehen lassen, sind nun folgende:

Bei der Destillation des Ricinusöls mit Natronhydrat entstehen immer wenigstens zwei sehr bestimmt characterisirte flüchtige Verbindungen: der Kaprylalkohol $C^{16} H^{18} O^2$ und der Kaprylaldehyd $C^{16} H^{16} O^2$. Man mag die Verhältnisse des Natronhydrats zum Ricinusöl abändern wie man will, rasch oder langsam heizen, der Kaprylaldehyd tritt jedesmal mit auf, was dadurch bewiesen werden kann, dass jedes Destillationsproduct sich mit saurem schwefligsaurem Natron verbindet. Ob ausser der Sebacylsäure noch eine Säure von der Zusammensetzung $C^{20} H^{18} O^4$ sich bildet, weiss ich nicht, da ich den Destillationsrückstand nicht näher untersucht habe. Die Anwesenheit des

Caprylaldehyds ist ausser der Verbindbarkeit mit sauren schwfligsauren Alkalien noch durch die Analyse des Doppelsalzes selbst bewiesen.

Will man Zahlen erhalten, die für die Formel des Caprylaldehyds passen, so muss man das Doppelsalz tagelang mit grossen Mengen Weingeist behandeln; denn es hängt ihm der Caprylalkohol so hartnäckig an, dass nach dem Abpressen, ein oder zweimaligem Waschen mit Weingeist und wiederholtem Abpressen daraus ein Oel abgeschieden wird, welches eine dem Kaprylalkohol sehr nahe stehende Zusammensetzung hat, wie meine letzte Analyse zeigt. Mir scheint sogar der von Bouis angewandte Caprylalkohol noch Aldehydhaltig gewesen zu sein, denn der von ihm gefundene Wasserstoffgehalt 13,86 — 13,89% stimmt genauer mit dem berechneten 13,84% als bei einer Analyse gewöhnlich ist, welche bekanntlich immer einen Ueberschuss an Wasserstoff ergibt. Es deutet dieses offenbar auf eine Verunreinigung des Alkohols mit einer an Wasserstoff ärmeren Substanz hin, und das ist der Aldehyd. Dass dieser ausgezeichnete Chemiker dennoch daraus die alkoholischen Verbindungen erhielt, ist nicht zu verwundern, da bei meinen Versuchen, angestellt mit einem Gemenge von Alkohol und Aldehyd, die Derivate des Alkohols vorzugsweise gewonnen wurden.

Der Aldehyd gibt sich endlich zu erkennen, wenn das Gemenge aus Kaprylalkohol und Aldehyd der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ausgesetzt wird; ausser

Chlorcapryl $C^{16}H^{17}Cl$ entsteht noch Caprylenchlorür $C^{16}H^{16}Cl^2$, das nur vom Caprylaldehyd abzuleiten ist.

Will man den reinen Aldehyd erhalten, so gelingt dieses vielleicht nach der angegebenen Methode, nämlich die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali sehr oft mit Weingeist auszuwaschen und zuletzt die Verbindung mit heissem Wasser zu zersetzen. —

Gerne hätte ich noch einen weiteren Versuch ausgeführt, ob sich nämlich nicht aus dem Cyancapryl beim Kochen mit Kali die seltene und noch wenig untersuchte Pelargonsäure bildete. Als ich Cyancapryl mit Kali am Liebig'schen Kühlapparat mehrere Tage lang kochte, entwickelte sich Ammoniak. Als dieses sich zu entwickeln aufhörte, destillirte ich den überschüssigen Weingeist ab, verdampfte bei gelindem Feuer zur Trockne, löste in Wasser und zersetzte mit concentrirter Schwefelsäure. Dabei schied sich eine geringe Menge einer öligen fetten Säure ab, welche an die Oberfläche stieg. Diese wurde abgehoben, gewaschen und an Ammoniak gebunden. Das neutrale Ammoniaksalz wurde nun mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegt, wobei ein Niederschlag entstand; die Menge des erhaltenen Silbersalzes war jedoch so gering, dass es mir nicht möglich war, eine Analyse damit auszuführen und es mir zu einem neuen Versuche an Zeit fehlte. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass sich Pelargonsäure gebildet hatte, da die entstandene Säure ganz den Geruch derselben hatte, und es wäre wohl werth, diesen Versuch nochmals auszuführen.